

Ocorrência de chumbo, cromo e mercúrio em mananciais de abastecimento e em água de consumo humano no Brasil

Occurrence of lead, chromium, and mercury in water sources and drinking waters in Brazil

Fernanda Bento Rosa Gomes¹ , Taciane de Oliveira Gomes de Assunção¹ ,
Samuel Rodrigues Castro¹ , Renata de Oliveira Pereira¹ ,
Emanuel Manfred Freire Brandt¹ 

¹Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG, Brasil. E-mails: fernanda.bento@engenharia.ufjf.br, taciane.assuncao@engenharia.ufjf.br, samuel.castro@ufjf.edu.br, renata.pereira@ufjf.edu.br, emanuel.brandt@ufjf.edu.br

Como citar: Gomes, F. B. R., Assunção, T. O. G., Castro, S. R., Pereira, R. O., & Brandt, E. M. F. (2021). Ocorrência de chumbo, cromo e mercúrio em mananciais de abastecimento e em água de consumo humano no Brasil. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, 18, e5. <https://doi.org/10.21168/reg.v18e5>

RESUMO: Devido ao iminente risco de contaminação de mananciais de abastecimento por resposta às ações antrópicas e considerando a toxicidade de metais não essenciais aos seres humanos, esse estudo teve o objetivo de avaliar a ocorrência de chumbo total, cromo total e mercúrio total, em mananciais de abastecimento de água e água de consumo humano no Brasil. Para isso, foram utilizados dados secundários de monitoramento de mananciais de abastecimento e águas tratadas obtidos por meio do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA). Foram obtidas estatísticas descritivas da ocorrência de cada metal nas matrizes dos sistemas de abastecimento das diferentes macrorregiões brasileiras. Além disso, foram estimados valores de referência para a concentração dessas espécies em mananciais de abastecimento e águas potáveis dos municípios brasileiros e comparados as legislações brasileiras. De maneira geral, verificou-se a manutenção de conformidade das concentrações dos metais avaliados nos mananciais de abastecimento e águas potáveis nas regiões brasileiras. No entanto, alguns municípios demonstraram concentrações superiores aos limites estabelecidos, caracterizando risco à saúde da população. No caso do mercúrio, também se observou um alto percentual de municípios com concentrações superiores ao limite estabelecido para mananciais superficiais de águas doces de classes 1 e 2.

Palavras-chave: Água Potável; Inorgânicos; Metais Não Essenciais, Padrão de Potabilidade; Qualidade da Água.

ABSTRACT: Due to the imminent risk of contamination of water supply sources in response to anthropic activities and considering the toxicity of non-essential metals to humans, this work aimed to assess the occurrence of total lead, total chromium, and total mercury in water sources and drinking waters in Brazil. For this purpose, monitoring data from water sources and drinking waters were obtained from Drinking Water Quality Surveillance Information System (SISAGUA). Descriptive statistics of the occurrence of lead, chromium, and mercury in the different matrices of drinking water supply systems of each Brazilian macro-region were computed. In addition, reference values for the concentration of the metals in raw and drinking waters of Brazilian municipalities were estimated and compared with Brazilian legislation. In general, the concentrations of metals in water sources and drinking waters of the Brazilian macro-regions kept in conformity with the Brazilian legislation. However, some municipalities presented concentrations higher than the acceptable limits, characterizing health risks for the population. In the case of mercury, there was also a high percentage of municipalities with concentrations higher than the limit established for surface freshwater sources of classes 1 and 2.

Keywords: Tap Water; Inorganics; Non-Essential Metals; Drinking Water Standards; Water Quality.

INTRODUÇÃO

A água é um fator que rege as atividades intrínsecas ao ser humano e, com o aumento das atividades econômicas que atuam como agentes pleiteadores do crescimento populacional, paralelamente ao aumento da demanda hídrica, tem-se elevado o risco de contaminação dos mananciais de abastecimento de água. Em vista disso, dentre os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pelas Nações Unidas, estabeleceu-se o ODS número 6, a partir do qual se estabeleceram metas e indicadores de água potável, visando assegurar a disponibilidade e a gestão sustentável da água e saneamento para todos (World Health Organization, 2017).

Entre os principais instrumentos de gestão qualitativa dos recursos hídricos no Brasil, tem-se a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (Brasil, 2008), por meio da qual foram instituídas diretrizes para o enquadramento de corpos d'água superficiais, bem como padrões de qualidade da água superficial em vistas aos usos preponderantes de cada classe do enquadramento. Conforme descrito na resolução, águas doces provenientes de corpos hídricos superficiais das classes especial, 1, 2 ou 3 podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após desinfecção, tratamento simplificado, convencional ou avançado, e a esses mananciais devem ser asseguradas condições e padrões adequados para tal. Similarmente, a Resolução CONAMA nº 396, de 7 de abril de 2008, trata sobre o enquadramento de águas subterrâneas e padrões de qualidade a serem assegurados às águas destinadas à cada uso preponderante, incluindo o consumo humano (Brasil, 2008).

Paralelamente a isso, visando garantir a qualidade das águas potáveis no Brasil, a Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde, de 28 de setembro de 2017, Anexo XX (Brasil, 2017), preconiza características físicas, químicas e biológicas a serem garantidas pelos prestadores de serviços de abastecimento de água do país. Tais padrões são definidos considerando tanto riscos diretos à saúde humana (padrão de potabilidade), quanto aspectos sensoriais que possam implicar na rejeição da água pela população (padrão organoléptico). Complementarmente, a Vigilância Ambiental em Saúde relacionada à Qualidade da Água para Consumo Humano (VIGIAGUA) utiliza do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA) para sistematização dos dados de monitoramento de controle e vigilância da potabilidade da água no Brasil. Dessa forma, objetivando o gerenciamento de riscos à saúde humana associados à qualidade da água, o SISAGUA é alimentado com informações geradas pelo controle exercido pelos prestadores de serviços de abastecimento de água e pela vigilância da qualidade da água, exercida pelas secretarias estaduais e municipais de saúde.

Atualmente, existem 14 espécies químicas inorgânicas listadas no padrão de potabilidade do Brasil, para as quais foram estabelecidos valores máximos permitidos (VMP) com base no risco à saúde associado à exposição via consumo de água. Dentre tais substâncias, destacam-se o chumbo, cromo e mercúrio, metais que podem apresentar elevada toxicidade, principalmente sob as formas Pb II, Cr VI e metilmercúrio (MeHg), respectivamente, e que são consideradas potencialmente carcinogênicas (National Health and Medical Research Council, 2018; Health Canada, 2020; World Health Organization, 2011, 2017; International Agency for Research on Cancer, 2020; Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2021).

Diversos estudos feitos no Brasil reportaram concentrações de chumbo em águas naturais superiores tanto ao padrão de potabilidade nacional (Brasil, 2017), quanto aos padrões de qualidade estabelecidos às suas respectivas classes de enquadramento (Araújo & Oliveira, 2013; Bianchi et al., 2011; Cassanego & Droste, 2016; Dalzochio et al., 2017; Petry et al., 2016; Souza et al., 2016). Nos casos do cromo e do mercúrio, esse cenário não é diferente (Bianchi et al., 2011; Egito et al., 2010; Morais et al., 2016; Porto & Ethur, 2009; Sousa et al., 2017).

Nesse contexto, o objetivo desse estudo foi avaliar a ocorrência de chumbo, cromo e mercúrio nos mananciais de abastecimento de água e em águas potáveis no Brasil e compara-las às legislações pertinentes. Adicionalmente, buscou-se analisar a distribuição espacial da ocorrência de tais substâncias no Brasil, como subsídio a uma avaliação de risco de exposição da população a esses metais via consumo de água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta e análise de dados

Por meio da plataforma de dados abertos do SISAGUA (Brasil, 2020), foram reunidos dados de monitoramento de qualidade da água amostrados em mananciais de abastecimento e nas saídas das estações de tratamento de água do Brasil, relativos às concentrações totais dos metais: chumbo, cromo e mercúrio. Além disso, tendo em vista que no SISAGUA existem dados inconsistentes, antes da utilização dos dados extraídos na plataforma, procedeu-se com uma etapa de tratamento de inconsistências, sistematizada na Figura 1.

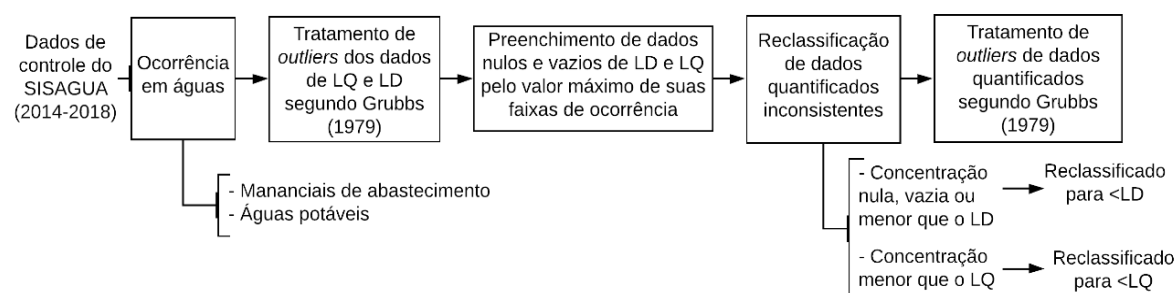


Figura 1. Sistematização da metodologia utilizada no tratamento de inconsistências nos dados do SISAGUA. Legenda: LQ: limite de quantificação do método analítico; LD: limite de detecção do método analítico.

A ocorrência de chumbo, cromo e mercúrio foi avaliada de acordo com o tipo de matriz (mananciais de abastecimento ou águas potáveis) que compõe os sistemas de abastecimento de água dos municípios brasileiros e, nesse processo, foram obtidos mapas e estatísticas descritivas. Para avaliar a distribuição espacial da detecção de chumbo, cromo e mercúrio nos mananciais de abastecimento e nas águas potáveis do Brasil, foram determinados valores de referência para concentração dos metais em cada município do Brasil, utilizando-se o percentil 95% das distribuições de dados detectados - distribuição formada por dados quantificados e dados reportados como <LQ (menor que o limite de quantificação do método analítico). Os dados não quantificados, ou seja, <LQ, foram substituídos por metade do valor de seu limite de quantificação (Sanford et al., 1993; Sabino et al., 2014; Oliveira et al., 2014). Com base nesses valores de referência, a partir do ArcGIS 10.5 foram construídos mapas de ocorrência de cada metal nas diferentes matrizes.

Objetivando-se uma análise quantitativa da ocorrência dos metais de estudo nos mananciais de abastecimento e nas águas potáveis das diferentes regiões do Brasil, foram obtidas as estatísticas descritivas (faixa de ocorrência, média, desvio padrão, mediana e percentis 25%, 75% e 95%), considerando tanto as distribuições de dados detectados (<LQ e quantificados), quanto as de dados não detectados (ou seja, dados menor que o limite de detecção do método analítico - LD) utilizando-se o método de Kaplan-Meier (Kaplan & Meier, 1958), por meio do pacote NADA (*Non detects and data analysis for environmental data*) (Lee, 2017), disponível para o software R. É importante mencionar que o método de Kaplan-Meier estima os parâmetros com base na distribuição de dados quantificados e, dessa forma, não computa valores aos de percentis contidos fora da faixa de quantificação.

Além disso, visando análises comparativas, foram reunidos valores orientadores e VMPs estabelecidos tanto no Brasil quanto por países e organizações que são referências mundiais no estabelecimento de valores norteadores de risco à saúde (Tabela 1).

Tabela 1. Valores norteadores e valores máximos permitidos (VMP) para chumbo, cromo e mercúrio em mananciais e águas potáveis, segundo padrões e diretrizes estabelecidos pelos diferentes países e organizações

Metal	Matriz	País/Organização	VMP/valor norteador (mg/L)
Chumbo total	Mananciais de abastecimento	Brasil (2005) ^a	0,01
		Brasil (2005) ^b	0,033
		Brasil (2008) ^c	0,01
	Água potável	Brasil ^d	0,01
		OMS ^e	0,01
		USEPA ^f	0,015
		Austrália ^g	0,01
		Canadá ^h	0,005
		Nova Zelândia ⁱ	0,01
Cromo total	Mananciais de abastecimento	Brasil (2005) ^a	0,05
		Brasil (2005) ^b	0,05
		Brasil (2008) ^c	0,05
	Água potável	Brasil ^d	0,05
		OMS ^e	0,05
		USEPA ^f	0,10
		Austrália ^g	0,05
		Canadá ^h	0,05
		Nova Zelândia ⁱ	0,05
Mercúrio total	Mananciais de abastecimento	Brasil (2005) ^a	0,0002
		Brasil (2005) ^b	0,002
		Brasil (2008) ^c	0,001
	Água potável	Brasil ^d	0,001
		OMS ^e	0,006
		USEPA ^f	0,002
		Austrália ^g	0,001
		Canadá ^h	0,001
		Nova Zelândia ⁱ	0,007

a: Mananciais superficiais de águas doces – Classe 1 e 2; b: Mananciais superficiais de águas doces – Classe 3; c: Mananciais subterrâneos; d: PC MS nº 5/2017; e: World Health Organization (2017); f: United States Environmental Protection Agency (2018); g: National Health and Medical Research Council (2018); h: Health Canada (2020); i: New Zealand (2018).

Complementarmente, avaliou-se a distribuição espacial de municípios com valores de referência (percentil 95%) acima dos VMPs brasileiros para águas potáveis (Brasil, 2017), além de municípios com valores de referência superiores aos VMPs para mananciais superficiais (Brasil, 2005) e subterrâneos (Brasil, 2008) estabelecidos no Brasil com base no risco ambiental.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ocorrência de chumbo em águas do Brasil

Ocorrência de chumbo em mananciais de abastecimento

A Figura 2a apresenta a ocorrência de chumbo em mananciais de abastecimento dos municípios brasileiros segundo dados do SISAGUA. Entre 2014 e 2018, 30,3% dos municípios brasileiros monitoraram e reportaram a ocorrência de chumbo em mananciais de abastecimento de águas ao SISAGUA, o que corresponde a 4,0% dos municípios da região Norte, 0,9% dos municípios da região Nordeste, 45,1% dos municípios da região Sudeste, 58,9% dos municípios da região Sul e 42,4% dos municípios da região Centro-Oeste. Com relação às faixas de ocorrência, 12,5% dos municípios com dados no SISAGUA apresentaram somente dados não detectados, 6,2% apresentaram valores de referência de chumbo $\leq 0,002$ mg/L, 48,3% dos municípios apresentaram valores variando de $>0,002$ mg/L a $\leq 0,005$ mg/L, 30,2% mantiveram-se na faixa de $>0,005$ mg/L a $\leq 0,01$ mg/L e 2,8% valores de referência superando os VMPs brasileiro para águas potáveis e mananciais subterrâneos e superficiais de águas doces de classes 1 e 2 ($>0,01$ mg/L).

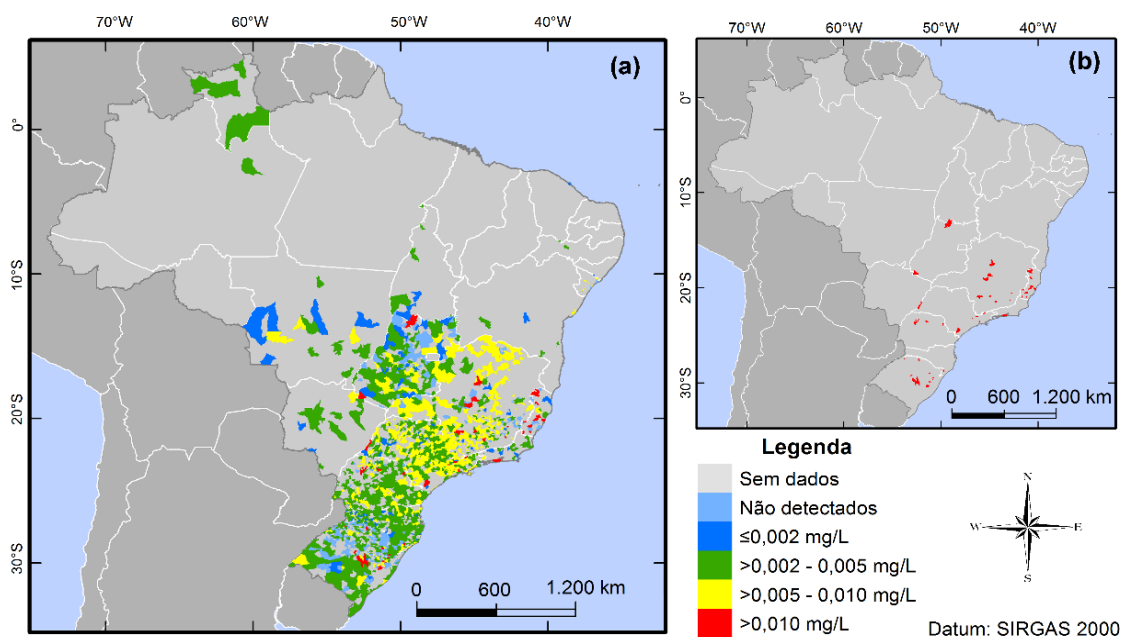


Figura 2. a) Ocorrência de chumbo total em mananciais de abastecimento do Brasil. b) Municípios que apresentaram concentrações de mercúrio superiores ao valor máximo permitido (VMP) para mananciais superficiais de águas doces de classe 1 e 2 e mananciais subterrâneos em mais de 5% das amostras.

Verificou-se que a detecção de chumbo em mananciais de abastecimento foi mais expressiva em municípios das regiões Norte, Sudeste e Nordeste, fato que também pode ser apreendido na Tabela 2 (100%, 95,78% e 91,15% das amostras detectadas). Para as regiões Norte e Nordeste, vale a ressalva do pequeno número de dados quando comparado à região Sudeste. Ainda nessa matriz, notaram-se concentrações mais elevadas de chumbo na região sudeste, a qual foi a única macrorregião a apresentar percentil 95% de 0,01 mg/L. Todavia, o percentil 75% foi bem inferior tanto no Brasil como na região Sudeste (Tabela 2).

Dessa maneira, observou-se que, apenas na região Sudeste, o percentil 95% se igualou aos VMPs estabelecidos para águas superficiais de águas doces de classe 1 e 2 e águas subterrâneas (Tabela 1). Segundo a United States Environmental Protection Agency (2004), a contaminação das águas por chumbo pode ocorrer por erosão de depósitos naturais, chegando a concentrações de até 0,12 mg/L, mas em geral menores do que 0,004 mg/L. Apenas na região Norte do Brasil, o percentil 95% da concentração de chumbo em mananciais (0,002 mg/L) foi inferior ao valor típico resultante de processos naturais descrito pela United States Environmental Protection Agency (2004), o que pode indicar, uma influência antrópica na ocorrência de chumbo em mananciais de abastecimento do país, visto que inclusive alguns valores máximos apresentaram-se acima de 0,12 mg/L (Tabela 2). A ocorrência de dados pontuais elevados, bem como a maior variabilidade dos dados (evidenciada por valores mais elevados de desvio padrão, Tabela 2) corroboram com a hipótese de uma maior influência antrópica na ocorrência do chumbo nas demais regiões, já que se espera que as concentrações de background sofram variações menos expressivas ao longo do tempo. As principais fontes antrópicas de chumbo na natureza incluem processos industriais, como a mineração e processamento do chumbo, por exemplo (World Health Organization, 2019).

É importante ressaltar que os dados obtidos na plataforma do SISAGUA não diferiam os dados de monitoramento advindos de matrizes superficiais e subterrâneas. No entanto, no caso do chumbo, não há distinção entre os valores normativos aplicáveis à mananciais de águas doces de classes 1 e 2 (Brasil, 2005) e mananciais subterrâneos (Brasil, 2008). Nesse sentido, a Figura 2b ilustra a distribuição de municípios cujo percentil 95% excedeu os padrões determinados nas legislações brasileiras para mananciais superficiais de águas doces de classe 1, 2 e/ou subterrâneos destinados ao abastecimento humano, ou seja, municípios nos quais pelo menos 5% das amostras de mananciais de abastecimento informadas ao SISAGUA apresentaram concentrações superiores às legislações aplicáveis.

Tabela 2. Ocorrência de chumbo total em mananciais de abastecimento das diferentes macrorregiões do Brasil

Matriz	Reg.	Núm.	Det. (%)	Mín.	Máx.	Média	DP	Perc. 25%	Med.	Perc. 75%	Perc. 95%
				quant. (mg/L)	quant. (mg/L)						
Mananciais de abastecimento	BR	21.209	82,61	0,0001	0,020	0,002	0,003	0,0002	0,001	0,004	0,010
	SE	15.018	95,78	0,0002	0,021	0,003	0,003	0,0002	0,001	0,005	0,010
	S	5.204	49,92	0,0001	0,018	0,001	0,002	NA	0,0003	0,001	0,005
	NE	34	91,18	0,001	0,010	0,005	0,003	0,003	0,005	0,006	NA
	CO	920	51,52	0,001	0,012	0,001	0,002	NA	NA	0,001	0,005
	N	27	100	0,0015	0,002	0,001	0,0004	NA	NA	0,001	0,002

Reg.: Região; Núm.: número de dados; Det.: detectados; Mín.: mínimo; Quant.: quantificado; Máx.: máximo; DP: desvio padrão; Perc.: percentil; Med.: Mediana; NA.: não se aplica (percentil contido fora da distribuição de dados quantificados). As concentrações em negrito encontram-se iguais ou superiores ao valor máximo permitido (VMP) em águas mais restritivo do Brasil (águas potáveis – 0,01 mg/L). Faixa de limites de detecção (LD): 0,000001 a 0,01 mg/L; Faixa de limites de quantificação (LQ): 0,000005 a 0,01 mg/L.

Dessa forma, observou-se uma maior concentração de municípios com o percentil 95% dos dados acima dos VMPs nas regiões Sudeste e Sul, principalmente nos estados de Rio Grande do Sul (13 municípios), Minas Gerais (9 municípios), Espírito Santo (9 municípios), São Paulo (7 municípios) e Paraná (6 municípios). A maior ocorrência de chumbo em mananciais de abastecimento das regiões Sul e Sudeste em relação as demais pode estar relacionada com a formação geológica de seus solos. Pierangeli et al. (2001) em estudo com 17 amostras de latossolos obtidos em diferentes macrorregiões brasileiras encontraram os maiores teores totais de chumbo nos solos das regiões Sul e Sudeste, sendo esses teores elevados, reflexos da contribuição de rochas máficas para a formação dos solos. Além disso, fontes antrópicas presentes nessas regiões podem contribuir para a presença de chumbo nos solos por meio da deposição atmosférica, como a existência de indústrias e maior tráfego de veículos automotores, que anteriormente à década de 1980, utilizavam o chumbo na gasolina como aditivo antidetonante (Pierangeli et al., 2001).

A literatura mostra a ocorrência de chumbo total em águas superficiais do lago Dongting, China, durante a estação chuvosa em 2016, com concentração máxima de 0,00366 mg/L e média de 0,00149 mg/L, sendo que a fontes relacionadas principalmente a atividades industriais de mineração e fundição de metais não ferrosos (Bi et al., 2018). Já em águas superficiais e subterrâneas do Centro-Leste da Índia, as concentrações de chumbo em variaram de 0,005 a 0,317 mg/L nas proximidades de minas de carvão e usinas industriais, sendo que 88% das amostras (de um total de 27) possuíam concentrações superiores ao recomendado em águas potáveis (0,01 mg/L). A média e a mediana das concentrações em águas superficiais e subterrâneas foram respectivamente, 0,07263 e 0,02255 mg/L, e 0,03572 e 0,02751 mg/L. Como a maioria das amostras contaminadas estão nas proximidades das usinas termelétricas, área de mineração e lagoas de cinzas, foi constatado a contaminação das águas por atividades antrópicas (Bhardwaj et al., 2020).

No Brasil, dados da literatura evidenciaram amostras de águas subterrâneas e cisternas no município de Boquira, no estado da Bahia, em setembro de 2016 com valores inferiores a 0,01 mg/L (limite de quantificação) (Daltro et al., 2020). Ademais, em julho de 2013, Cunha et al. (2016) relataram que as amostras de águas superficiais e subterrâneas na mesma localidade também apresentaram valores inferiores ao limite de quantificação. Todavia em dois pontos de amostragem na rampa da mina subterrânea, foram encontradas concentrações de chumbo de 0,693 e 0,689 mg/L. Como na região há uma mina de Pb-Zn abandonada, os elevados valores de chumbo podem ser explicados pela grande quantidade de material oriundo da bacia de rejeito depositado nas galerias da mina subterrânea (Daltro et al., 2020; Cunha et al., 2016). Já um estudo no riacho Cavouco, em Pernambuco, evidenciou-se a ocorrência de chumbo superiores ao VMP no período chuvoso, sendo essa ocorrência atribuída a fontes antrópicas locais diversas (Araújo & Oliveira, 2013).

Verificou-se ainda uma frequência limitada de análises reportadas ao SISAGUA na maioria dos 48 municípios com valores de referência superiores ao VMP, o que dificulta a avaliação da recorrência das contaminações. Entre esses municípios, destacaram-se Águia Branca-ES, no qual todas as amostras (N = 7) entre 2014 e 2017 (último ano de dados disponíveis) superaram o VMP, além do município de Serra-ES, onde amostras coletadas (N = 12) em diferentes pontos de captação entre 2015 e 2017 (último ano de dados disponíveis) superaram o VMP, sendo um manancial subterrâneo de abastecimento (sistema Belvedere – poço profundo) e captações no Rio Santa Maria da Vitória que abastecem duas ETAs (Boscaglia, 2013). Ainda assim, análises feitas no Rio Santa Maria da Vitória reportadas na literatura mantiveram-se abaixo do VMP para mananciais de águas doces de classes 1 e 2 do Brasil (Silva et al., 2018; Duarte, 2017; Salles, 2018).

Ocorrência de chumbo em águas potáveis

A Figura 3a apresenta a ocorrência de chumbo em águas de abastecimento no Brasil segundo dados do SISAGUA.

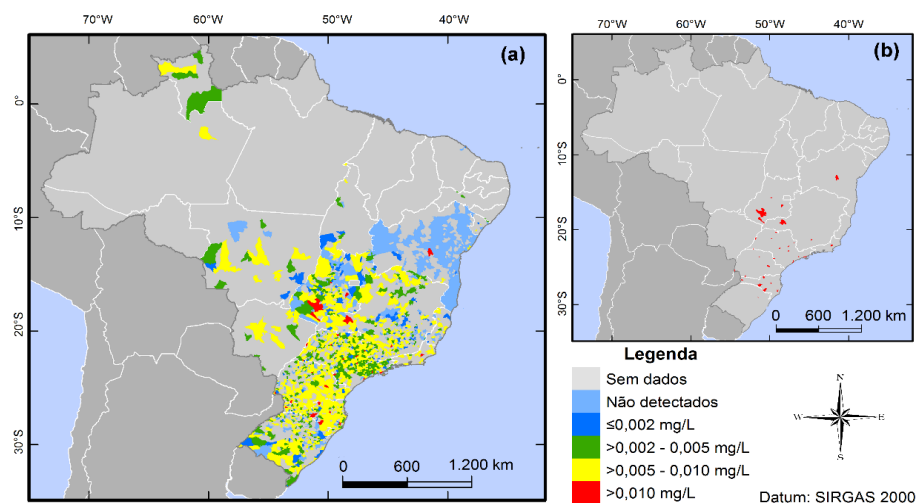


Figura 3. a) Ocorrência de chumbo total em águas potáveis do Brasil. b) Municípios que apresentaram concentrações de mercúrio superiores ao valor máximo permitido (VMP) para águas potáveis em mais de 5% das amostras.

Os dados de monitoramento de chumbo em águas potáveis (referentes aos anos de 2014 a 2018) abrangeram 34,6% do total de municípios brasileiros, correspondendo a 4,4% dos municípios da região Norte, 13,3% dos municípios da região Nordeste, 47,8% dos municípios da região Sudeste, 53,7% dos municípios da região Sul e 44,5% dos municípios da região Centro-Oeste.

Entre os municípios com dados no SISAGUA, 23,4% apresentaram apenas dados não detectados, 5,7% apresentaram seus valores de referência inferiores a 0,002 mg/L, 20,9% apresentaram valores de referência entre >0,002 mg/L e 0,005 mg/L, 48,4% apresentaram valores de referência se aproximando do VMP brasileiro para águas potáveis, na faixa de 0,005 mg/L e 0,01 mg/L, enquanto os valores de referência de 1,7% dos municípios com dados no SISAGUA superaram o VMP de águas potáveis. O chumbo foi mais detectado nas regiões Norte, Sudeste e Sul, com 99,28%, 91,72% e 83,69% das amostras detectadas nessas regiões, respectivamente (Figura 3a; Tabela 3).

Tabela 3. Ocorrência de chumbo total em águas potáveis das diferentes macrorregiões do Brasil

Matriz	Reg.	Núm.	Det. (%)	Mín. quant.	Máx. quant.	Média	DP	Perc. 25%	Med.	Perc. 75%	Perc. 95%
				(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Água potável	BR	25.805	85,77	0,0001	0,019	0,003	0,003	0,0002	0,002	0,005	0,010
	SE	12.664	91,72	0,0001	0,020	0,004	0,004	0,0004	0,002	0,006	0,010
	S	7.358	83,69	0,0001	0,015	0,002	0,002	NA	0,0003	0,002	0,006
	NE	2.329	82,65	0,0005	0,009	0,003	0,002	0,002	0,003	0,005	0,005
	CO	2.482	59,15	0,0003	0,012	0,001	0,002	NA	0,0003	0,002	0,005
	N	974	99,28	0,0012	0,010	0,0002	0,001	NA	NA	NA	NA

Reg.: região; Núm.: número de dados; Det.: detectados; Mín.: mínimo; Quant.: quantificado; Máx.: máximo; DP: desvio padrão; Perc.: percentil. Med.: mediana; NA.: não se aplica (percentil contido fora da distribuição de dados quantificados). As concentrações em negrito encontram-se iguais ou superiores ao valor máximo permitido (VMP) em águas mais restritivo do Brasil (águas potáveis - 0,01 mg/L). Faixa de limites de detecção (LD): 0,000001 a 0,01 mg/L; Faixa de limites de quantificação (LQ): 0,000005 a 0,01 mg/L.

Assim como nos mananciais de abastecimento, a ocorrência de chumbo em águas tratadas também se deu em concentrações mais elevadas na região Sudeste, a qual também apresentou percentil 95% de 0,01 mg/L. Nas demais regiões brasileiras o percentil 95% manteve-se praticamente constante, variando de 0,005 a 0,006 mg/L (Tabela 3).

Diante disso, verificou-se que o percentil 95% das concentrações de chumbo em águas potáveis na região Sudeste manteve-se o mesmo das águas brutas, igualando-se ao VMP definido para águas potáveis no

Brasil (0,01 mg/L; Tabela 4), valor que também é o mesmo preconizado aos mananciais superficiais de águas doces de classes 1 e 2 e mananciais subterrâneos (Tabela 1).

Além de processos como a deposição atmosférica, lançamento de efluentes industriais ou a erosão de solos contaminados, a contaminação de águas potáveis pode se dar por meio da dissolução do chumbo a partir de tubos, conexões e soldas usados nos sistemas de abastecimento de água (Libânio, 2010; World Health Organization, 2017; Health Canada, 2020). Nesse contexto, a manutenção das concentrações de chumbo nas águas potáveis pode estar associada tanto à uma possível predominância do chumbo na fase dissolvida, ou ainda à presença de chumbo em componentes dos sistemas de abastecimento. Ainda que as técnicas convencionais de tratamento, como a coagulação, possam ser eficazes na redução da concentração de chumbo no tratamento de água (Health Canada, 2020), o tratamento convencional é pouco eficaz na remoção de chumbo dissolvido, sendo necessários, nesses casos, o emprego de métodos mais avançados de remoção, como processos de precipitação, adsorção ou osmose reversa (Metcalf & Eddy Inc., 2013).

É importante destacar que mesmo que o percentil 95% da região Sudeste e do Brasil tenham se igualado a 0,01 mg/L, os percentis 75% dessas distribuições foram consideravelmente inferiores a esse valor (0,006 mg/L e 0,005 mg/L, respectivamente).

Conforme exposto na Tabela 1, o VMP estabelecido para águas potáveis no Brasil (0,01 mg/L) igualou-se aos VMPs e valores norteadores estabelecidos por três dos cinco países e organizações internacionais consideradas nesse estudo. Tais valores consideram um limiar praticável nas estações de tratamento de água, ainda que efeitos decorrentes da exposição crônica ao chumbo possam ocorrer em concentrações mais baixas (World Health Organization, 2017; National Health and Medical Research Council, 2018; New Zealand, 2018; Brasil, 2017). É importante ressaltar que apenas a agência de saúde canadense (Health Canada, 2020) determina seu VMP para chumbo em águas potáveis com base em um limiar de risco à saúde (0,005 mg/L). Nesse contexto, nota-se que no Brasil, pelo menos 25% das amostras reportadas ao SISAGUA superaram o valor estabelecido no Canadá (Tabela 3). Além disso, 38,5% dos municípios brasileiros com dados no SISAGUA apresentaram percentil 95% superior a tal limite (Figura 3b).

Nesse caso, as ocorrências se concentraram nos estados de São Paulo (11 municípios), Santa Catarina (7 municípios), Paraná (5 municípios) e Goiás (5 municípios). Em alguns desses municípios, especificamente Pauliceia-SP, Santa Helena de Goiás-GO, Riversul-SP e Ubarana-SP, o percentil 95% dos dados de monitoramento superou inclusive o VMP menos restritivo de 0,015 mg/L, determinado pela United States Environmental Protection Agency (2018). Novamente, houve dificuldade na avaliação de contaminações recorrentes, devido às limitações na frequência de amostragem. No entanto, assim como nas análises referentes a mananciais de abastecimento, o município de Serra-ES, apresentando todas as amostras (N = 17) reportadas no SISAGUA superiores ao VMP no Brasil para águas potáveis.

A IARC (*International Agency for Research on Cancer*) classifica o chumbo como possivelmente carcinogênico à humanos, incluindo-o no grupo 2B, visto que, atualmente, existem evidências insuficientes de sua carcinogenicidade ao homem, mas suficientes aos animais (International Agency for Research on Cancer, 2020). Existem relatos que associam a exposição ao chumbo e a incidência de tumores renais, gliomas e outros tumores cerebrais em mamíferos. Demais efeitos adversos à saúde humana decorrentes da exposição crônica ao chumbo via consumo de água podem incluir danos aos rins, hipertensão, atraso no desenvolvimento físico e mental, déficit de atenção e má absorção de cálcio (Health Canada, 2020).

Ocorrência de cromo em águas do Brasil

Ocorrência de cromo em mananciais de abastecimento

A Figura 4a apresenta a distribuição espacial da ocorrência de cromo nos mananciais de abastecimento do Brasil conforme os dados disponíveis no SISAGUA. Dentre os 5.570 municípios brasileiros, 30,0% monitoraram e reportaram ao SISAGUA a ocorrência de cromo em mananciais de abastecimento, representando 4,0% dos municípios da região Norte, 0,8% dos municípios da região Nordeste, 44,7% dos municípios da região Sudeste, 58,0% dos municípios da região Sul e 42,8% dos municípios da região Centro-Oeste.

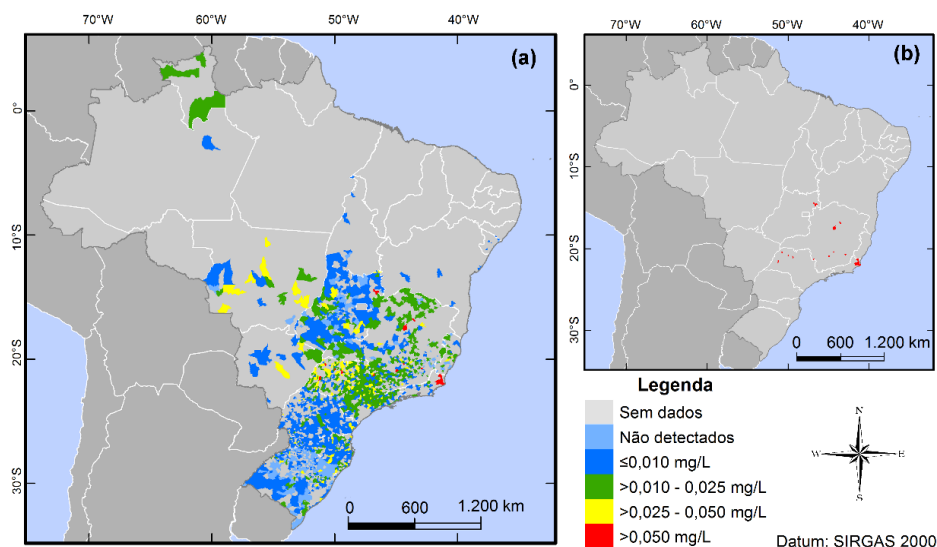


Figura 4. a) Ocorrência de cromo total em mananciais de abastecimento do Brasil. b) Municípios que apresentaram concentrações de cromo total superiores ao valor máximo permitido (VMP) para mananciais superficiais de águas doces de classe 1, 2 e 3 e mananciais subterrâneos em mais de 5% das amostras.

Notou-se que 14,9% dos municípios brasileiros com dados no SISAGUA apresentaram resultados não detectados para cromo, ao passo que 44,9% apresentaram valores de referência inferiores a 0,01 mg/L, 30,6% mantiveram-se na faixa entre >0,010 mg/L e 0,025 mg/L, 8,7% permaneceram na faixa de >0,025 mg/L a 0,05 mg/L e 0,8% superaram os VMPs brasileiros para águas potáveis, águas doces superficiais e águas subterrâneas destinadas ao abastecimento humano (>0,05 mg/L).

Verificou-se ainda percentuais de amostras detectadas de cromo mais elevados nas regiões Norte (96,30%), Sudeste (95,60%) e Nordeste (89,29%), embora os resultados para as regiões Norte e Nordeste sejam baseados em um pequeno número de dados (Tabela 4).

Tabela 4. Ocorrência de cromo total em mananciais de abastecimento das diferentes macrorregiões do Brasil

Matriz	Reg.	Núm.	Det. (%)	Mín. quant. (mg/L)	Máx. quant. (mg/L)	Média (mg/L)	DP (mg/L)	Perc. 25% (mg/L)	Med. (mg/L)	Perc. 75% (mg/L)	Perc. 95% (mg/L)
Mananciais de abastecimento	BR	21.397	82,86	0,00001	0,072	0,005	0,009	0,0001	0,003	0,005	0,024
	SE	15.114	95,60	0,00006	0,070	0,006	0,010	0,0006	0,001	0,008	0,027
	S	5.151	49,62	0,00001	0,050	0,002	0,005	NA	NA	0,001	0,010
	NE	28	89,29	0,001	0,050	0,003	0,003	NA	0,001	0,005	0,010
	CO	1.075	62,70	0,0005	0,072	0,004	0,009	NA	NA	0,002	0,025
	N	27	96,30	0,001	0,050	0,001	0,001	NA	NA	NA	0,003

Reg.: região; Núm.: número de dados; Det.: detectados; Mín.: mínimo; Quant.: quantificado; Máx.: máximo; DP: desvio padrão; Perc.: percentil. Med.: mediana; NA.: não se aplica (percentil contido fora da distribuição de dados quantificados). As concentrações em negrito encontram-se iguais ou superiores ao valor máximo permitido (VMP) em águas mais restritivo do Brasil (águas potáveis - 0,05 mg/L). Faixa de limites de detecção (LD): 0,000005 a 0,05 mg/L; Faixa de limites de quantificação (LQ): 0,00001 a 0,05 mg/L.

As concentrações mais elevadas ocorreram principalmente nas regiões Sudeste e Centro-Oeste, com percentis 95% variando de 0,025 mg/L a 0,027 mg/L respectivamente (Tabela 4). Em águas, as concentrações de cromo total decorrentes de processos naturais geralmente são inferiores à 0,001 mg/L, em resposta à erosão de rochas, sendo que essa ocorrência pode se dar tanto na fase particulada quanto dissolvida, sob a forma Cr III ou Cr VI, a depender de fatores como o pH do meio (Health Canada, 2020; World Health Organization, 2017; Barros & Sousa-Aguiar, 2001). Portanto, a mediana encontrada no Brasil (0,003 mg/L) indica uma possível influência antrópica sobre a ocorrência do cromo nos mananciais brasileiros (Tabela 4). Em rios canadenses, por exemplo, cerca de 10 a 60% das concentrações de cromo total, demonstram-se relacionadas à sua forma mais oxidada e dissolvida (Cr VI) (Health Canada, 2020). Dados da literatura brasileira mostram concentrações de cromo em mananciais geralmente iguais ou inferiores ao padrão de potabilidade (Blume et al., 2010; Dalzochio et al., 2017). No entanto, concentrações elevadas atribuídas a despejos industriais foram relatadas em locais diversos. Jordão et al. (1999) reportaram concentrações de

cromo chegando a 32,8 mg/L nas águas superficiais nas proximidades de curtumes em Ubá, Ipatinga e Dolores de Campo. Em Juiz de Fora, os mesmos autores atribuíram a ocorrência de cromo em águas superficiais a efluentes domésticos e demais atividades industriais (Jordão et al., 1999). Já concentrações variando entre 0,067 e 0,098 mg/L foram observadas em águas superficiais do Rio Pitimbú, Natal, em áreas urbanizadas (Egito et al., 2010).

Com relação aos valores normativos aplicáveis à ocorrência de cromo em águas naturais no Brasil (Tabela 1), tem-se que todas as regiões Brasil apresentaram percentil 95% inferior a concentração estabelecida nessas legislações (Tabela 4). Apenas as regiões Sudeste e Centro-Oeste reportaram concentrações superiores ao valor de 0,05 mg/L exigido tanto em mananciais superficiais de águas doces de classes 1, 2 e 3 quanto em mananciais subterrâneos para abastecimento humano (Tabela 4; Tabela 1).

Conforme observado na Figura 4b, os municípios com percentil 95% superiores aos VMPs concentraram-se principalmente na região Sudeste (13 municípios), nos estados de Minas Gerais (7 municípios) e São Paulo (5 municípios). Além dos processos erosivos, o lançamento de efluentes industriais, a deposição atmosférica e a mineração podem contribuir para o incremento da concentração de espécies de cromo em ambientes aquáticos (World Health Organization, 2017; Health Canada, 2020). As concentrações de cromo em mananciais de abastecimento demonstraram-se recorrentes nos municípios de Campos dos Goytacazes - RJ (7 em 42 amostras) e Potirendaba - SP (9 em 68 amostras). No caso de Potirendaba, um estudo prévio realizado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2004) relacionou a ocorrência de cromo em águas subterrâneas da região à origem natural associada a formação Adamantina, mas também às atividades antropogênicas como a disposição de rejeito de curtume no solo, principalmente. Embora o município tenha reportado somente um dado ao SISAGUA no período analisado, o município de Flórida Paulista - SP, localizado na mesma região, também apresentou concentração superior ao VMP do Brasil, assim como observado no estudo da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2004).

Em águas superficiais, o Cr VI tende a ser a espécie dominante, ao passo que, em ambientes anóxicos ou anaeróbios, a ocorrência de Cr III é mais comum (Health Canada, 2020). Considerando que, em sua forma mais oxidada (hexavalente), o cromo pode ser altamente tóxico e potencialmente carcinogênico (Health Canada, 2020), chama-se atenção para os municípios destacados na Figura 4b e que sejam abastecidos a partir de captações superficiais, onde se espera maior predominância do Cr VI. Como os dados reportados ao SISAGUA são relativos às concentrações totais de cromo, não se pode afirmar sobre a ocorrência ou predominância das diferentes formas de cromo - Cr III ou Cr VI - nas águas. Contudo, ressalta-se a necessidade de monitoramento de Cr VI, especialmente na água de consumo humano.

Ocorrência de cromo em águas potáveis

A Figura 5a apresenta a ocorrência de cromo em águas de abastecimento no Brasil segundo dados do SISAGUA.

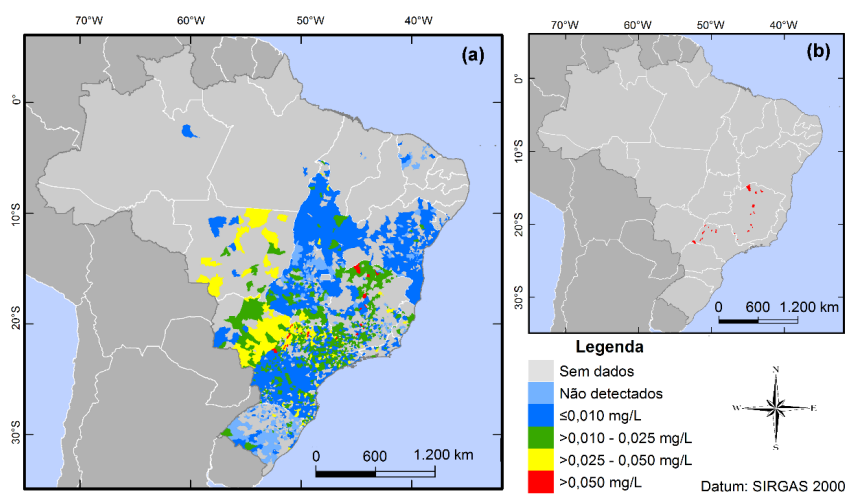


Figura 5. a) Ocorrência de cromo total em águas potáveis do Brasil. b) Municípios que apresentaram concentrações de cromo total superiores ao valor máximo permitido (VMP) para águas potáveis em mais de 5% das amostras.

43,2% dos municípios brasileiros reportaram dados de monitoramento de cromo em águas potáveis ao SISAGUA, sendo 27,1% dos municípios da região Norte, 16,2% dos municípios da região Nordeste, 54,1% dos municípios da região Sudeste, 65,7% dos municípios da região Sul e 60,0% dos municípios da região Centro-Oeste. Cerca de 11,4% dos municípios do Brasil com dados no SISAGUA apresentaram somente amostras não detectadas. Os valores de referência de 54,8% dos municípios com dados no SISAGUA foram inferiores a 0,01 mg/L. 23,2% dos municípios mantiveram-se na faixa entre >0,01 mg/L e 0,025 mg/L, enquanto 9,6% apresentaram valores de referência entre >0,025 mg/L e 0,05 mg/L, ao passo que cerca de 1% superaram o VMP para águas potáveis no Brasil (0,05 mg/L).

Assim como nas águas naturais, a detecção de cromo em águas tratadas foi mais recorrente nas regiões Norte, Sudeste e Sul (99,27%, 92,26% e 83,32% das amostras, respectivamente) e as concentrações de cromo foram mais elevadas nas regiões Sudeste e Centro-Oeste, com percentis 95% variando de 0,031 mg/L a 0,040 mg/L nessas regiões (Tabela 5).

Tabela 5. Ocorrência de cromo total em águas potáveis das diferentes macrorregiões do Brasil

Matriz	Reg.	Núm.	Det. (%)	Mín.	Máx.	Média	DP	Perc.	Med.	Perc.	Perc.
				quant.	quant.			25%		75%	95%
				(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
Água potável	BR	25.918	83,69	0,00001	0,074	0,007	0,011	0,0002	0,002	0,010	0,031
	SE	12.925	92,26	0,00006	0,082	0,011	0,013	0,0007	0,007	0,015	0,040
	S	7.399	83,32	0,00001	0,050	0,002	0,004	NA	0,0002	0,002	0,010
	NE	2.227	37,14	0,00005	0,050	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003
	CO	2.358	75,15	0,00001	0,060	0,007	0,011	0,0002	0,0004	0,010	0,031
	N	959	99,27	0,001	0,050	0,003	0,002	NA	0,001	0,003	0,007

Reg.: região; Núm.: número de dados; Det.: detectados; Mín.: mínimo; Quant.: quantificado; Máx.: máximo; DP: desvio padrão; Perc.: percentil. Med.: mediana; NA.: não se aplica (percentil contido fora da distribuição de dados quantificados). As concentrações em negrito encontram-se iguais ou superiores ao valor máximo permitido (VMP) em águas mais restritivo do Brasil (águas potáveis - 0,05 mg/L). Faixa de limites de detecção (LD): 0,000005 a 0,05 mg/L; Faixa de limites de quantificação (LQ): 0,00001 a 0,05 mg/L.

Segundo dados da literatura, em águas potáveis o cromo pode ser encontrado em concentrações menores do que 0,005 mg/L e frequentemente em concentrações próximas a 0,002 mg/L (World Health Organization, 2017; New Zealand, 2018; National Health and Medical Research Council, 2018). No Brasil, cerca de 50% das amostras de águas tratadas reportadas ao SISAGUA entre 2014 e 2018 superaram 0,002 mg/L (Tabela 5). Um estudo semelhante feito a partir de dados de monitoramento de sistemas de abastecimento de água dos Estados Unidos, evidenciou o Cr VI como a forma predominante de cromo nas águas tratadas do país, sendo que a mediana do cromo total encontrada no estudo foi de 0,0004 mg/L, enquanto o percentil 75% foi de 0,0026 mg/L (Chebeir et al., 2016).

Com relação aos VMPs e valores norteadores determinados por agências internacionais, tem-se que, com exceção da USEPA (0,1 mg/L), todas as demais preconizam concentrações iguais ou inferiores à 0,05 mg/L de cromo em águas potáveis (Tabela 1), valores estabelecidos com base em possíveis riscos à saúde associados à ingestão de cromo (VI) (World Health Organization, 2017; United States Environmental Protection Agency, 2018; National Health and Medical Research Council, 2018; Health Canada, 2020; New Zealand, 2018). No Brasil, o VMP se iguala a 4 dos 5 países e organizações consultadas.

Conforme ilustrado na Figura 5b, a distribuição de municípios com mais de 5% das amostras de cromo em águas potáveis superiores ao VMP brasileiro concentrou-se na região Sudeste, nos estados de Minas Gerais (11 municípios) e São Paulo (12 municípios). Conforme supramencionado, municípios da região do aquífero Adamantina novamente apresentaram concentrações de cromo superiores às legislações do Brasil, sendo: Potirendaba, Teodoro Sampaio, Álvarez Machado, Caiabu, São João das Duas Pontes, em concordância com a literatura (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2004; Bourotte et al., 2009; Almodovar, 2000; Bertolo et al., 2011), demonstrando que a incidência de cromo em águas potáveis aparenta ser um problema nessa região. Na formação Adamantina, segundo dados da literatura, há uma anomalia natural de cromo nas águas subterrâneas em decorrência da mineralogia local. Além disso, é importante destacar ainda que, devido à fatores tais como o pH e o potencial de oxirredução do meio, o Cr VI tende a espécie prevalente na região (Bourotte et al., 2009; Bertolo et al., 2011).

Além das origens naturais, fontes antropogênicas também podem estar relacionadas à ocorrência de cromo nas águas potáveis, com destaque para as atividades de mineração, metalurgia, curtumes, entre outros. Nesse contexto, as fontes antrópicas representam as causas mais comuns da ocorrência de cromo nas águas (Bertolo et al., 2009). Nos Estados Unidos, por exemplo, casos relevantes de

contaminação por cromo, em especial por Cr VI, em águas potáveis podem ser citados, sendo estes originados por diversas causas, como o despejo de águas de resfriamento ricas em Cr VI e a disposição inadequada de resíduos ricos em cromo (Zhitkovich, 2011).

Como os sais de Cr VI apresentam-se na forma dissolvida e os de Cr III são insolúveis, as técnicas convencionais de tratamento de água podem ser pouco efetivas na remoção de Cr VI, enquanto o Cr III tende a ser mais facilmente removido (Zhitkovich, 2011; Health Canada, 2020). Vale salientar que a prática de pré-oxidação com cloro, dióxido de cloro ou ozônio, tende a oxidar o Cr III a Cr VI que, conforme já mencionado, possui maior toxicidade em relação ao cromo trivalente (Health Canada, 2020; National Health and Medical Research Council, 2018). Todavia, é válido ainda mencionar que as concentrações reportadas ao SISAGUA são relativas às formas totais, o que não permite uma avaliação concreta sobre a toxicidade do cromo na água.

Os efeitos da ingestão de cromo podem incluir danos a mucosa gastrointestinal, crescimento do fígado, e até mesmo encefalia, nefrite, necrose do fígado e morte (Health Canada, 2020). A IARC classifica o Cr VI no Grupo 1 (carcinogênico para humanos) e o Cr III no Grupo 3 (dados não disponíveis para humanos e evidências insuficientes em animais) (International Agency for Research on Cancer, 2020). Em 2010, a USEPA classificou o Cr VI como provável de ser carcinogênico para humanos quando ingerido (United States Environmental Protection Agency, 2018). Além disso, existem evidências de que o Cr VI também seja genotóxico (World Health Organization, 2017).

Ocorrência de mercúrio em águas do Brasil

Ocorrência de mercúrio em mananciais de abastecimento

A Figura 6a apresenta a distribuição espacial da ocorrência de mercúrio nos mananciais de abastecimento do Brasil conforme os dados disponíveis no SISAGUA. A ocorrência de mercúrio em águas potáveis foi reportada ao SISAGUA em 29,8% dos municípios do Brasil, o que corresponde a 4,2% dos municípios da região Norte, 0,8% dos municípios da região Nordeste, 44,6% dos municípios da região Sudeste, 57,5% dos municípios da região Sul e 42,6% dos municípios da região Centro-Oeste.

Conforme exposto na Figura 6a, 19,0% dos municípios com dados no SISAGUA apresentaram somente amostras não detectadas, 46,4% apresentaram valores de referência inferiores a 0,0002 mg/L, 25,3% mantiveram-se na faixa entre >0,0002 mg/L e 0,0005 mg/L, 9,0% na faixa de >0,0005 mg/L a 0,001 mg/L e 0,3% superaram a concentração de 0,001 mg/L.

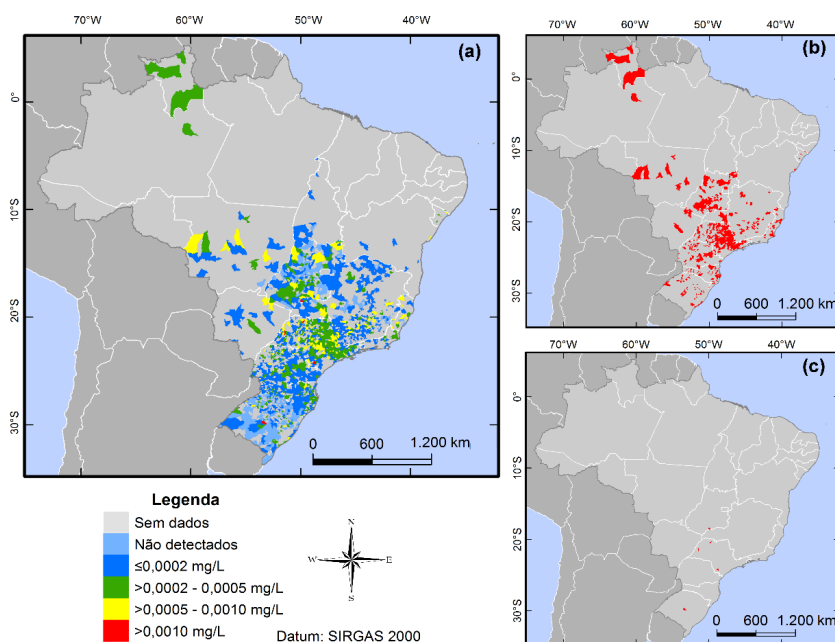


Figura 6. a) Ocorrência de mercúrio total em mananciais de abastecimento do Brasil. b) Municípios que apresentaram concentrações de mercúrio total superiores ao valor máximo permitido (VMP) para mananciais superficiais de águas doces de classe 1 e 2 em mais de 5% das amostras. c) Municípios que apresentaram concentrações de mercúrio total superiores ao valor máximo permitido (VMP) para mananciais subterrâneos em mais de 5% das amostras.

As maiores porcentagens de amostras detectadas foram observadas nas regiões Norte (96,43%), Sudeste (94,24%) e Nordeste (90,00%), respectivamente, a despeito do baixo número de dados nas regiões Norte e Nordeste. Segundo a OMS, a ocorrência natural de mercúrio em águas subterrâneas e superficiais ocorre em concentrações de até 0,0005 mg/L (World Health Organization, 2017). Com base nesse estudo, estimou-se 95,5% das amostras dos mananciais de abastecimento de água do Brasil entre 2014 e 2018 com concentrações inferiores a esse valor. Apenas na região Sudeste o percentil 95% das amostras registradas se igualou à 0,0005 mg/L. Nas demais regiões, as concentrações do percentil 95% se mantiveram abaixo ou iguais a 0,0003 mg/L (Tabela 6). Esses dados indicam que a ocorrência de mercúrio nessas regiões pode estar relacionada a origens naturais. As principais fontes antropogênicas de mercúrio no ambiente incluem a mineração, lançamento de efluentes, deposição atmosférica, contaminação por pesticidas ou outros resíduos com mercúrio em sua composição (Devito, 1995; Health Canada, 2020).

Com relação aos VMPs de mercúrio em águas naturais no Brasil, verificou-se a adequação da maioria das amostras em relação aos padrões exigidos aos mananciais subterrâneos e superficiais de classe 3 (Tabela 1; Tabela 6). Já no caso de mananciais superficiais de águas doces de classe 1 e 2 (Tabela 1), verificou-se que mais do que 5% das amostras do Brasil excederam tal padrão (Tabela 6). Apesar do número mais baixo de dados (N=30) comparativamente às regiões Sudeste, Sul e Centro-Oeste, a região Nordeste apresentou média e percentil 75% superiores ao VMP em mananciais superficiais de águas doces de classe 2. Ainda assim é importante destacar que, no caso de águas salinas, o VMP estabelecido pelo CONAMA é de 0,0018 mg/L (Brasil, 2005).

Em 34,5% dos municípios brasileiros com dados no SISAGUA, pelo menos 5% das amostras excederam o VMP estabelecido aos mananciais superficiais de águas doces de classe 1 e 2 (Figura 6b). Em Inaciolândia - GO e Restinga Sêca - RS, o percentil 95% aproximou-se da concentração máxima de mananciais superficiais de águas doces de classe 3 (0,0017 mg/L e 0,0015 mg/L, respectivamente). Verificou-se ainda, conforme a Figura 6b, a distribuição de concentrações acima do VMP aos mananciais de águas doces de classes 1 e 2 principalmente no estado de São Paulo (286 municípios do estado).

Tabela 6. Ocorrência de mercúrio total em mananciais de abastecimento das diferentes macrorregiões do Brasil

Matriz	Reg.	Núm.	Det. (%)	Mín.	Máx.	Média	DP	Perc.	Med.	Perc.	Perc.
				quant. (mg/L)	quant. (mg/L)			25%		75%	95%
Mananciais de abastecimento	BR	20.901	80,26	0,000001	0,0017	0,00009	0,0002	NA	0,000001	0,0001	0,0003
	SE	14.908	94,24	0,000001	0,0017	0,00012	0,0002	NA	0,00005	0,0001	0,0005
	S	5.024	45,56	0,000002	0,0010	0,00003	0,0001	NA	NA	0,00002	0,0002
	NE	30	90,00	0,0001	0,0010	0,00031	0,0003	0,0002	0,0002	0,0003	NA
	CO	911	42,04	0,000001	0,0018	0,00007	0,0002	0,000001	0,00003	0,00005	0,0002
	N	28	96,43	-	-	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Reg.: região; Núm.: número de dados; Det.: detectados; Mín.: mínimo; Quant.: quantificado; Máx.: máximo; DP: desvio padrão; Perc.: percentil. Med.: mediana; NA.: não se aplica (percentil contido fora da distribuição de dados quantificados). As concentrações em negrito encontram-se iguais ou superiores ao valor máximo permitido (VMP) em águas mais restritivo do Brasil (mananciais superficiais de águas doces de classe 1 e 2 - 0,0002 mg/L). Faixa de limites de detecção (LD): 0,000001 a 0,001 mg/L; Faixa de limites de quantificação (LQ): 0,000001 a 0,001 mg/L.

A literatura mostra emissões atmosféricas acentuadas de mercúrio oriundas de atividades industriais na região metropolitana de São Paulo (Fostier & Michelazzo, 2006) que podem estar relacionadas à ocorrência de mercúrio nos mananciais dessas regiões. Concentrações de mercúrio total em águas subterrâneas e superficiais na área industrial de Singrauli, Índia, variaram de 0,004 a 0,033 mg/L, sendo que 13 amostras de águas subterrâneas e 11 amostras de águas superficiais apresentaram concentrações de mercúrio acima das recomendadas pela OMS para águas potáveis (0,006 mg/L), dessa forma, os autores concluíram que ambas as atividades industriais e minerárias impactaram de forma significativa o meio ambiente e a hidrosfera da região considerada no estudo (Bhardwaj et al., 2020).

Ocorrência de mercúrio em águas potáveis

A Figura 7a apresenta a ocorrência de mercúrio em águas de abastecimento no Brasil segundo dados do SISAGUA. A ocorrência de mercúrio em águas potáveis foi reportada ao SISAGUA em 14,9% dos municípios do Brasil, sendo 2,2% dos municípios da região Norte, 1,1% dos municípios da região Nordeste, 25,4% dos municípios da região Sudeste, 25,1% dos municípios da região Sul e 15,8% dos municípios da região Centro-Oeste.

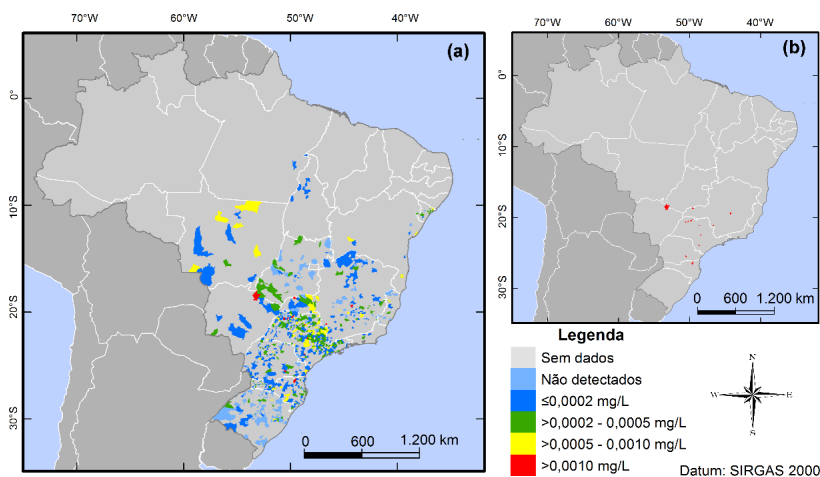


Figura 7. a) Ocorrência de mercúrio total em águas potáveis do Brasil. b) Municípios que apresentaram concentrações de mercúrio total superiores ao valor máximo permitido (VMP) para águas potáveis em mais de 5% das amostras.

20,3% dos municípios brasileiros com dados reportados ao SISAGUA apresentaram somente valores não detectados, enquanto 45,0% apresentaram valores de referência inferiores a 0,0002 mg/L, 22,8% mantiveram-se na faixa entre >0,0002 mg/L e 0,0005 mg/L, 10,4% na faixa de >0,0005 mg/L e 0,001 mg/L e 1,4% superaram o VMP para o mercúrio em águas potáveis no Brasil (0,001 mg/L).

Dessa forma, verificou-se que, em águas potáveis, a ocorrência de mercúrio manteve-se principalmente em concentrações inferiores à 0,0002 mg/L nos municípios do Brasil (Figura 7a), conforme o esperado para essa matriz (World Health Organization, 2017; New Zealand, 2018; National Health and Medical Research Council, 2018). As maiores detecções foram observadas nas regiões Norte, Sudeste e Sul, com 99,39%, 90,41% e 83,20% das amostras, respectivamente (Tabela 7).

Concentrações mais elevadas foram reportadas nas regiões Sudeste (percentil 95% da região: 0,001 mg/L) e Centro-Oeste (percentil 95%: 0,0005 mg/L). Com exceção da região Norte, onde o mercúrio não foi quantificado, nas demais regiões (Nordeste e Sul) o percentil 95% das concentrações do metal permaneceu inferior à 0,0003 mg/L (Tabela 7).

No Brasil, o VMP de mercúrio em águas potáveis igualou-se aos valores normativos/norteadores mais restritivos entre as agências internacionais consultadas, em concordância com Austrália (National Health and Medical Research Council, 2018) e Canadá (Health Canada, 2020) (Tabela 1). É importante destacar que, segundo a Health Canada (2020), o VMP estabelecido no país baseia-se na dose mínima de efeito observado, a partir da qual podem ser causados efeitos neurológicos irreversíveis.

Tabela 7. Ocorrência de mercúrio total em águas potáveis das diferentes macrorregiões do Brasil

Matriz	Reg.	Núm.	Det. (%)	Mín. quant.	Máx. quant.	Média	DP	Perc. 25%	Med.	Perc. 75%	Perc. 95%
				(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	
Água potável	BR	24.615	80,81	0,000001	0,0017	0,00011	0,0002	NA	0,00002	0,0002	0,0005
	SE	12.091	90,41	0,000001	0,0014	0,00016	0,0002	0,00001	0,0001	0,0002	0,001
	S	7.226	83,20	0,000002	0,0010	0,00005	0,0001	NA	NA	0,00002	0,0002
	NE	1.862	5,16	0,000005	0,0020	0,00015	0,0001	NA	0,0001	0,0002	0,0003
	CO	2.460	76,54	0,000001	0,0017	0,00010	0,0002	NA	0,00002	0,0001	0,0005
	N	976	99,39	0,000001	0,0008	0,00001	0,0003	NA	NA	NA	NA

Reg.: região; Núm.: número de dados; Det.: detectados; Mín.: mínimo; Quant.: quantificado; Máx.: máximo; DP: desvio padrão; Perc.: percentil. Med.: mediana; NA: não se aplica (percentil contido fora da distribuição de dados quantificados). As concentrações em negrito encontram-se iguais ou superiores ao valor máximo permitido (VMP) para águas potáveis no Brasil (0,001 mg/L). Faixa de limites de detecção (LD): 0,000001 a 0,002 mg/L; Faixa de limites de quantificação (LQ): 0,000001 a 0,001 mg/L.

Nove municípios da região Sudeste (6 municípios de São Paulo e 3 de Minas Gerais), dois municípios na região Sul (Paraná e Santa Catarina) e um na região Centro-Oeste (Mato Grosso do Sul) apresentaram ao menos 5% das amostras com concentrações de mercúrio acima do VMP estabelecido no padrão de potabilidade brasileiro (Figura 7b). A ingestão de mercúrio pode resultar em uma série de danos à saúde humana. Além de possuir caráter bioacumulativo (National Health and Medical Research Council, 2018), quando ingerido, o mercúrio pode resultar em danos nos rins, cérebro,

estômago e fígado (World Health Organization, 2017; Health Canada, 2020; National Health and Medical Research Council, 2018). Quando ingerido por grávidas, o mercúrio também pode concentrar-se nos tecidos fetais, fazendo com que os bebês possam sofrer retardamento mental, paralisia cerebral, e convulsões (Health Canada, 2020).

O metal pode ser encontrado na natureza sob a forma de mercúrio metálico, mercúrio inorgânico e mercúrio orgânico, sendo que a principal preocupação em termos de toxicidade está relacionada à forma orgânica do mercúrio (MeHg) (Health Canada, 2020). Embora a ingestão de mercúrio inorgânico seja relacionada incidência de tumores benignos (World Health Organization, 2017), a International Agency for Research on Cancer (2020) considera que as evidências de carcinogenicidade do mercúrio inorgânico são limitadas. No caso do mercúrio metálico, a International Agency for Research on Cancer (2020) considera que as evidências obtidas até então são inadequadas para determinar a sua carcinogenicidade. Já o mercúrio orgânico é considerado carcinogênico à animais (International Agency for Research on Cancer, 2020). Contudo, espera-se que o mercúrio inorgânico seja a espécie predominante nos ambientes aquáticos superficiais e subterrâneos (World Health Organization, 2017).

CONCLUSÕES

Com base nesse estudo, verificaram-se indícios de uma forte influência antrópica sobre a ocorrência de chumbo, cromo e mercúrio nos mananciais de abastecimento de água do Brasil. Durante o período de estudo (2014-2018), concentrações mais elevadas desses metais tenderam a ocorrer principalmente na região Sudeste, em concentrações superiores àquelas resultantes de processos naturais. Analisando-se as macrorregiões do Brasil e o percentil 95% da ocorrência das espécies químicas nas matrizes estudadas, o cromo não ultrapassou nenhum dos valores máximos permitidos (VMPs) das legislações do Brasil. O chumbo, por sua vez, apresentou concentrações superiores ao VMP na região Sudeste. O mais prevalente dentre as regiões brasileiras foi o mercúrio, que ultrapassou o VMP em relação ao percentil 95% nos mananciais de abastecimento em três macrorregiões e nas águas potáveis da região Sudeste. Diante do potencial tóxico e carcinogênico de tais espécies químicas, o estudo evidenciou a importância do monitoramento de cromo, chumbo e mercúrio em sistemas de abastecimento de água no Brasil, além da necessidade de intensificação do monitoramento e ações de controle e vigilância nos municípios cuja ocorrência de chumbo, cromo ou mercúrio demonstrou-se como recorrente. Como a toxicidade é estritamente relacionada à valência dos metais, ressalta-se ainda a importância do monitoramento das formas químicas que representam maiores riscos à saúde humana, sendo recomendável o monitoramento específico de Pb II, Cr VI e MeHg especialmente em águas potáveis. Ademais, observou-se a escassez de dados de monitoramento reportados ao SISAGUA em grande parte dos municípios do país, sendo que, além do monitoramento das substâncias, a divulgação de dados por parte dos prestadores de serviço de abastecimento também é fundamental. Nesse sentido, os resultados podem auxiliar na tomada de decisões que visem garantir o abastecimento de água em padrões qualitativamente seguros à saúde humana.

AGRADECIMENTOS

À Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa (PROPP) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

REFERÊNCIAS

- Almodovar, M. L. N. (2000). *A origem natural da poluição por cromo no aquífero Adamantina, município de Urânia (SP)* (Tese de doutorado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Araújo, M. C., & Oliveira, M. B. M. (2013). Monitoramento da qualidade das águas de um riacho da Universidade Federal de Pernambuco, Brasil. *Ambiente & Água*, 8(3), 247-257.
- Barros, M. A. S. D., & Sousa-Aguiar, E. F. (2001). O elemento cromo e suas características. In M. A. S. D. Barros, P. A. Arroyo, E. F. Sousa-Aguiar & P. A. García (Orgs.), *Problemas ambientais com soluções catalíticas. I. O cromo no processamento de peles* (pp. 1-10). Madri: CYTED.
- Bertolo, R., Bourotte, C., Hirata, R., Marcolan, L., & Sracek, O. (2011). Geochemistry of natural chromium occurrence in a sandstone aquifer in Bauru Basin, São Paulo State, Brazil. *Applied Geochemistry*, 26(8), 1353-1363.

- Bertolo, R. A., Marcolan, L. N. O., Bourotte, C. L. M. (2009). Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP, Brasil. *Revista do Instituto de Geociências - USP*, 9(2), 47-62.
- Bhardwaj, S., Soni, R., Gupta, S. K., & Shukla, D. P. (2020). Mercury, arsenic, lead and cadmium in waters of Singrauli coal mining and power plants industrial zone, Central East India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(251), 1-20.
- Bi, B., Liu, X., Guo, X., & Lu, S. (2018). Occurrence and risk assessment of heavy metals in water, sediment, and fish from Dongting Lake, China. *Environmental Science and Pollution Research International*, 25, 34076-34090.
- Bianchi, J., Espindola, E. L. G., & Marin-Morales, M. A. (2011). Genotoxicity and mutagenicity of water samples from the Monjolinho River (Brazil) after receiving untreated effluents. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(4), 826-833.
- Blume, K. K., Macedo, J. C., Meneguzzi, A., Silva, L. B., Quevedo, D. M., Rodrigues, M. A. S. (2010). Water quality assessment of the Sinos River, Southern Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, 70(4), 1185-1193.
- Boscaglia, F. (2013). *Dinâmica populacional e consumo de água na Serra-ES: panorama atual e cenário futuro* (Dissertação de mestrado). Centro de Ciências Humanas e Naturais, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.
- Bourotte, C., Bertolo, R., Almodovar, M., & Hirata, R. (2009). Natural occurrence of hexavalent chromium in a sedimentary aquifer in Urânia, State of São Paulo, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 81(2), 227-242.
- Brasil. (2005, 18 de março). Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil* (seção 1, pp. 58-63), Brasília.
- Brasil. (2008, 7 de abril). Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil* (seção 1, pp. 64-68), Brasília.
- Brasil. Ministério da Saúde. (2017, 3 de outubro). Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 – ANEXO XX. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil* (seção 1, p. 360), Brasília.
- Brasil. Ministério da Saúde. (2020). *SISAGUA*. Recuperado em 10 de outubro de 2020, de <http://sisagua.saude.gov.br/sisagua/paginaExterna.jsf>
- Cassanego, M. B. B., & Droste, A. (2016). Avaliação do padrão espacial da qualidade da água de um rio no Sul do Brasil por meio da análise multivariada de indicadores biológico e químicos. *Revista Brasileira de Biologia*, 77(1), 118-126.
- Chebeir, M., Chen, G., & Liu, H. (2016). Emerging investigators series: frontier review: occurrence and speciation of chromium in drinking water distribution system. *Environmental Science. Water Research & Technology*, 2, 906-914.
- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. (2004). *Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo 2001-2003*. São Paulo: CETESB.
- Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. (2021). *Informações toxicológicas. FIT – Ficha de Informação Toxicológica*. São Paulo: CETESB. Recuperado em 20 de março de 2021, de <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/#1530563846759-63efbc36-4e83>
- Cunha, F. G., Viglio, E. P., Anjos, J. A. S. A., & Loureiro, T. B. (2016). *Estudos geoquímicos no município de Boquira – Estado da Bahia* (37 p.). CPRM.
- Daltro, R. R., Anjos, J. A. S. A., & Gomes, M. C. R. (2020). Avaliação de metais pesados nos recursos hídricos do município de Boquira, no semiárido baiano – Brasil. *Revista Geociências*, 39(1), 139-152.
- Dalzochio, T., Simões, L. A. R., Souza, M. S., Rodrigues, G. Z. P., Petry, I. E., Andrigueti, N. B., Silva, G. J. H., Gehlen, G., & Silva, L. B. (2017). Water quality parameters, biomarkers and metal bioaccumulation in native fish captured in the Ilha River, southern Brazil. *Chemosphere*, 189, 609-618.
- Devito, S. C. (1995). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (4th ed.). New York: John Wiley & Sons.
- Duarte, I. D. (2017). *Rio Santa Maria da Vitória (ES, Brasil): avaliações ecofisiológicas e toxicogenéticas em amostras de água, sedimento e elutriado do sedimento* (Tese de doutorado). Centro de Ciências Humanas e Naturais, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.

- Egito, L. C. M., Santos, P. E., Amaral, V. S., Medeiros, S. R. B., & Agnez-Lima, L. F. (2010). Use of native species *Crenicichla menezesi* (Ariidae) as a model for in situ evaluation of genotoxicity in surface water. *The Science of the Total Environment*, *408*, 6042-6046.
- Fostier, A. H., & Michelazzo, P. A. M. (2006). Gaseous and particulate atmospheric mercury concentrations in the Campinas Metropolitan Region (São Paulo State, Brazil). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *17*(5), 886-894.
- Health Canada. Ministério da Saúde Canadense. (2020). *Health living*. Recuperado em 9 de outubro de 2020, de <https://www.canada.ca/en/services/health/publications/healthy-living.html#a2.2>
- International Agency for Research on Cancer – IARC. (2020). *IARC monographs on the identification of carcinogenic hazards to humans: list of classifications*. Recuperado em 13 de outubro de 2020, de <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications>
- Jordão, C. P., Silva, A. C., Pereira, J. L., & Brune, W. (1999). Contaminação por cromo de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. *Química Nova*, *22*(1), 47-52.
- Kaplan, E. L., & Meier, O. (1958). Nonparametric estimation from incomplete observations. *Journal of the American Statistical Association*, *53*, 457-481.
- Lee, L. (2017). *Package 'NADA'*. Recuperado em 30 de outubro de 2019, de <https://cran.r-project.org/web/packages/NADA/NADA.pdf>.
- Libânio, M. (2010). *Fundamentos de qualidade e tratamento de água*. Campinas: Átomo.
- Metcalf & Eddy Inc. (2013). *Wastewater engineering: treatment and resource recovery* (5th ed.). New York: McGraw-Hill.
- Morais, C. R., Carvalho, S. M., Araujo, G. R., Souto, H. N., Bonetti, A. M., Morelli, S., & Campos Junior, E. O. C. (2016). Assessment of water quality and genotoxic impact by toxic metals in *Geophagus brasiliensis*. *Chemosphere*, *152*, 328-334.
- National Health and Medical Research Council – NHMRC. Natural Resource Management Ministerial Council – NRMCC. (2018). *Australian drinking water guidelines 6: version 3.5 updated august 2018*. Recuperado em 13 de outubro de 2020, de <https://nhmrc.gov.au/about-us/publications/australian-drinking-water-guidelines#block-views-block-file-attachments-content-block-1>
- New Zealand. Ministry of Health. (2018). *Guidelines for drinking-water quality management for New Zealand* (2nd ed.). Wellington: Ministry of Health.
- Oliveira, M. D., Rezende, O. L. T., Oliveira, S. M. A. C., & Libanio, M. (2014). Nova abordagem do Índice de Qualidade de Água Bruta utilizando a Lógica Fuzzy. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, *19*(4), 361-372.
- Petry, C. T., Costa, G. M., Benvenuti, T., Rodrigues, M. A. S., & Droste, A. (2016). Avaliação integrada da qualidade química e da genotoxicidade da água do arroio Luiz Rau, no trecho inferior da Bacia do Rio dos Sinos, no Sul do Brasil. *Ambiente & Água*, *11*(4), 867-877.
- Pierangeli, M. A. P., Guilherme, L.R.G., Curi, N., Silva, M. L. N., L. R. Oliveira, L. R., Lima, J. M. (2001). Efeito do pH na adsorção-dessorção de chumbo em latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, *25*, 269-277.
- Porto, L. C. S., & Ethur, E. M. (2009). Elementos traço na água e em vísceras de peixes da Bacia Hidrográfica Butuí-Icamaquã, Rio Grande do Sul, Brasil. *Ciência Rural*, *39*(9), 2512-2518.
- Sabino, C. V. S., Lage, L. V., & Almeida, K. C. B. (2014). Uso de métodos estatísticos robustos na análise ambiental. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, *19*, 87-94.
- Salles, R. C. (2018). *Elementos traço em água e sedimento na bacia hidrográfica do Rio Santa Maria da Vitória (ES)* (Tese de doutorado). Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo.
- Sanford, R. F., Pierson, C. T., & Crovelli, R. A. (1993). An objective replacement method for censored geochemical data. *Mathematical Geology*, *25*, 59-80.
- Silva, T. T., Santo, K. S. E., Matsumoto, S. T., & Ribeiro, J. (2018). Monitoring of the water quality of the foz of Santa Maria da Vitória river and the Vitória bay-ES, by systematic studies of physical-chemical and biological parameters. *Revista Virtual de Química*, *10*(5), 1373-1392.
- Sousa, J. M. C., Peron, A. P., Silva, F. C. C., Dantas, E. B. S., Lima, A. M. V., Oliveira, V. A., Matos, L. A., Paz, M. F. C. J., Alencar, M. V. O. B., Islam, M. T., Melo-Cavalcante, A. A. C., Bonecker, C. C., & Júlio, H. F. J. (2017). Physico-chemical and genotoxicity analysis of Guaribas river water in the Northeast Brazil. *Chemosphere*, *177*, 334-338.

- Souza, R. S., Tejerina-Garro, F. L., Rocha, C., Zara, L. F., & Gonçalves Junior, A. C. (2016). Trace elements in the water and fish of tropical watercourses in central Brazil. *Boletim do Instituto de Pesca*, 42(3), 500-513.
- United States Environmental Protection Agency – USEPA. Integrated Risk Information System – IRIS. (2004). *Lead and compounds (inorganic)*. Recuperado em 14 de outubro de 2020, de https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0277_summary.pdf
- United States Environmental Protection Agency – USEPA. (2018). *2018 edition of the drinking water standards and health advisories tables*. Washington, DC: USEPA.
- World Health Organization – WHO. (2011). *Guidelines for drinking-water quality* (4th ed.). Geneva: WHO.
- World Health Organization – WHO. (2017). *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum* (5th ed.). Geneva: WHO.
- World Health Organization – WHO. (2019). *Lead poisoning and health*. Geneva: WHO. Recuperado em 11 de outubro de 2020, de <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>
- Zhitkovich, A. (2011). Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks. *Chemical Research in Toxicology*, 24, 1617-1629.

Contribuições dos autores:

Fernanda Bento Rosa Gomes: contribuição na concepção do artigo, revisão de literatura, análise dos dados e escrita do documento.

Taciane de Oliveira Gomes de Assunção: contribuição na concepção do artigo, revisão de literatura, análise dos dados e escrita do documento.

Samuel Rodrigues Castro: contribuição na concepção do artigo, orientação e revisão.

Renata de Oliveira Pereira: contribuição na concepção do artigo, orientação e revisão.

Emanuel Manfred Freire Brandt: contribuição na concepção do artigo, orientação e revisão.